Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

Ueber m-Xylylamin und m-Methylphenyläthylamin.

Inaugural-Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Facultät der Königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

am Mittwoch, den 23. Mai 1900, Mittags 1 Uhr

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Fritz Sommer

Apotheker.

Opponenten:

Herr Dr. **L. Bleier**

Assistent am chemischen Institut der Universität Breslau.

Herr cand. phil. **K. Scholtze**

Privat-Assistent bei Herrn Geh. Regierungsrat Prof. Dr. Ladenburg.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Breslau 1900.

Dr. R. Galle's Buchdruckerei, Breslau, Matthiasstrasse 29

Meinen Eltern.

Vorliegende Arbeit wurde im Sommer-Semester 1899 und im Winter-Semester 1899/1900 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geheimen Regierungsrat

Professor Dr. A. Ladenburg

für die Anregung und freundliche Unterstützung bei der Ausführung meiner Arbeit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Auch seinem Assistenten

Herrn Privatdocenten Dr. M. Scholtz

danke ich aufs beste für die Bereitwilligkeit, mit der er meine Arbeit gefördert hat.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546309_0076

Sertürner hatte im Jahre 1804 die erste organische Base entdeckt, als er bei der Untersuchung des Opiums das Morphin isolierte und die basischen Eigenschaften desselben erkannte. Lange Zeit blieb diese Entdeckung vereinzelt und unbeachtet. Erst nachdem Sertürner 1817[1]) eine zweite Abhandlung über das Morphin publiziert hatte, wandte sich die Aufmerksamkeit der Chemiker auf diesen Gegenstand und in einem Zeitraume von acht Jahren wurde jetzt hauptsächlich von Pelletier und Caventou eine sehr grosse Anzahl von natürlich vorkommenden Pflanzenbasen entdeckt. Wegen ihrer komplizierten Zusammensetzung waren diese Basen jedoch wenig zu theoretischen Betrachtungen geeignet. Sertürner wies zuerst darauf hin, dass sich das Morphin dem Ammoniak anschliesse, wegen der Aehnlichkeit in dem chemischen Verhalten, namentlich bei der Salzbildung, und Liebig[2]) sprach es zuerst aus, dass die Basicität organischer Basen durch ihren Stickstoffgehalt bedingt sei. Nach Liebig enthielten diese Basen Amid NH_2 mit einem organischen Radikal verbunden, während Berzelius energisch für die Vorstellung eintrat, nach welcher die organischen Basen als mit organischen Oxyden oder Kohlenwasserstoffen „gepaarte“ Ammoniake anzusehen seien.

---

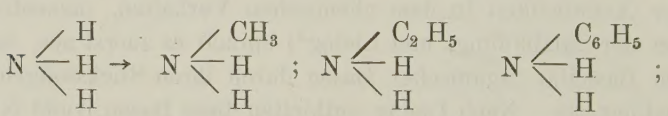
[1]) Sertürner: „Ueber das Morphium, eine neue salzfähige Grundlage, und die Meconsäure als Hauptbestandteil des Opiums.“ Gilbert, Ann. d. Phys. 55, 56.

[2]) Ann. 26, 42.

Erst nachdem einfacher zusammengesetzte Basen entdeckt waren, nachdem die glänzenden Arbeiten von Wurtz und A. W. Hofmann die Methoden zur künstlichen Bildung organischer Basen kennen gelehrt und die zahlreichen wahrhaft klassischen Untersuchungen von Hofmann die Wissenschaft mit der Kenntnis einer fast zahllosen Menge künstlicher organischer Basen bereichert hatten, war es möglich, sich bestimmtere Ansichten über die Constitution der meisten Basen zu bilden. Die von Liebig ausgesprochene Ansicht blieb daher die Grundlage, aber um den vielen neuen Thatsachen zu entsprechen, musste sie wesentlich erweitert werden.

Alle einfacher zusammengesetzten organischen Basen lassen sich als dem Ammoniak analog construiert betrachten. Wie in dem Ammoniak durch das Stickstoffatom drei einwertige Wasserstoffatome zusammengehalten werden, verbindet in den allermeisten organischen Basen der Stickstoff einwertige Alkyle mit Wasserstoff oder mit einander.

Der einfachste Fall ist der, wenn ein einwertiges Radikal und zwei Wasserstoffatome zusammengehalten werden. Diese Basen lassen sich betrachten als Ammoniak, in dem ein Wasserstoffatom durch eine einwertige Alkylgruppe ersetzt ist, oder als ein Kohlenwasserstoff, in dem ein Wasserstoffatom durch die Amidgruppe (NH_2) vertreten ist. Z. B.:

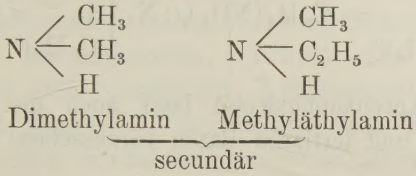


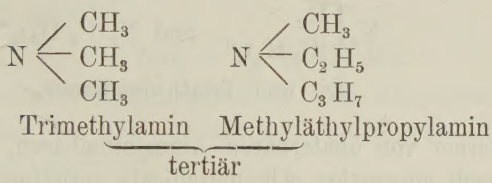
Ammoniak — Methylamin — Aethylamin — Phenylamin Anilin

CH_4 → CH_3NH_2 ; C_2H_6 → $C_2H_5NH_2$;
Methan — Amidomethan Methylamin — Aethan — Amidoäthan Aethylamin

C_6H_6 → $C_6H_5NH_2$.
Benzol — Amidobenzol Anilin

Man bezeichnet diese Stickstoffbasen als primäre oder Aminbasen. Werden dagegen im Ammoniak 2 oder alle 3 Wasserstoffatome durch einwertige, gleiche oder verschiedenartige, Alkyle ersetzt,





so erhält man secundäre oder Imidbasen und tertiäre oder Nitrilbasen.

Von diesen drei Klassen von Basen wesentlich verschieden, sowohl hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften, wie ihres chemischen Verhaltens, sind die sogenannten quaternären oder Ammoniumbasen, welche sich vom hypothetischen Ammoniumhydroxyd NH_4OH in der Weise ableiten, dass die vier mit dem Stickstoff verbundenen Wasserstoffatome durch Alkyle ersetzt sind; z. B.:

$N(C_2H_5)_4OH$ Tetraäthylammoniumhydroxyd.

Alle diese erwähnten Basen, welche eine einwertige Alkylgruppe enthalten, werden Monamine genannt. Ist das Alkoholradical zwei-, drei- oder mehrwertig, so sind zur Sättigung der freien Wertigkeiten auch 2, 3 oder mehr NH_2 gruppen erforderlich; z. B.:

$C_2H_4(NH_2)_2$;	$C_6H_4(NH_2)_2$,	$C_6H_3(NH_2)_3$.
Aethylendiamin	Phenylendiamin	Triamidobenzol

Diese Basen, welche ebenfalls primäre sind, bezeichnet man mit Di- resp. Triaminen, oder mit Di- und Triamidobasen. Man kann diese Verbindungen ebenso gut auch

von 2 resp. 3 Molekülen Ammoniak ableiten, durch Austausch von Wasserstoff gegen ein 2 resp. 3 wertiges Alkoholradical; z. B.

$$N_2\begin{cases}H_2\\H_2\\(C_2H_4)''\end{cases} = C_2H_4(NH_2)_2 \; ; \; N_3\begin{cases}H_3\\H_3\\(C_6H_3)'''\end{cases} = C_6H_3(NH_2)_3$$

Diese Anschauungsweise lässt auch die Existenz von secundären und tertiären Basen voraussehen; z. B.

$$N_2\begin{cases}H_2\\(C_2H_4)_2''\end{cases} \text{ und } N_2(C_2H_4)_3''$$

Di- und Triäthylendiamin.

Ferner von quaternären Ammoniumbasen, auch solchen, die noch einwertige Alkoholradicale enthalten, z. B.:

$$N\begin{cases}(CH_3)_3\\C_2H_4.OH\\OH\end{cases} \text{ (Cholin).}$$

Werden endlich in einem Molekül Ammoniak zwei Wasserstoffatome durch das zweiwertige Alkoholradical ersetzt, so entstehen die Imine; z. B.:

$(C_5H_{10})''NH$ Pentamethylenimin.

Zu den organischen Basen gehört auch eine Reihe von Körpern, welche in dem Pflanzenreiche fertig gebildet vorkommen und allgemein mit dem Namen Alkaloide bezeichnet werden. Während man früher alle in Pflanzen vorkommenden stickstoffhaltigen Körper von basischem Charakter Alkaloide nannte, werden nach den neueren Forschungen, durch welche für eine grosse Anzahl von Alkaloiden die Constitutionsformel aufgestellt wurde und sogar die synthetische Darstellung einzelner (Piperidin, Coniin) ermöglicht ist, mit Alkaloiden nur die natürlich vorkommenden Basen benannt, welche einen stickstoffhaltigen Ring besitzen.

Amidokörper aus Halogenderivaten.

Die allgemeinen Bildungsweisen der Amine sind mannigfacher Art. Hofmann und Wurtz haben zuerst die Methoden zur künstlichen Bildung von Aminen gelehrt.

Die Halogensubstitutionsprodukte, namentlich in der Fettreihe vorhandenes Halogen bietet einen geeigneten Angriffspunkt für Ammoniak. Erhitzt man die Jodide oder Bromide der gesättigten Kohlenwasserstoffe[1]) mit alkoholischem Ammoniak in geschlossenen Gefässen auf etwa 100°, so wird voraussichtlich zunächst das entsprechende primäre Amin gebildet

$$C_2 H_5 J + NH_3 = C_2 H_5 NH.HJ,$$

bezw. es entsteht Additionsprodukt von Alkyljodid und Ammoniak, das sich aber umlagert in Additionsprodukt von Amin und Jodwasserstoff.

Mit dem gebildeten Amin setzt sich dann aber Jodalkyl ebenfalls leicht um unter Bildung von secundärer Base bezw. unter Alkylierung der Amidgruppe:

$$C_2 H_5 J + C_2 H_5 NH_2 = (C_2 H_5)_2 NH.HJ.$$

Auch das letzte Wasserstoffatom des Ammoniaks wird bei weiterer Einwirkung durch Alkyljodid ersetzt, sodass die tertiäre Base entsteht:

$$(C_2 H_5)_2 NH + C_2 H_5 J = (C_2 H_5)_3 N.HJ.$$

Aber auch diese tertiären Basen vermögen noch weitere Verbindungsformen einzugehen,

$$(C_2 H_5)_3 N + C_2 H_5 J = (C_2 H_5)_4 NJ.$$

Es findet Addition von Jodakyl zu der tertiären Base statt und es entsteht sogenanntes Tetraäthylammoniumjodid.

Es sind also bei der Einwirkung von Ammoniak auf Monohalogensubstitutionsprodukte vier verschiedene Produkte möglich und entstehen auch fast immer bei derselben Operation. Da die Salze der Ammoniumbasen durch Alkalien nicht zerlegt werden, so kann man aus dem

[1]) A. W. Hofmann. Ann. 79, 11.

Gemenge durch Destillation mit Kalilauge die freien Basen gewinnen.

Durch fractionierte Destillation lassen sich die primären, secundären und tertiären Amine nur schwierig trennen.

Nach dem von O. Wallach[1]) verbesserten Hofmann-schen Verfahren, gelingt die Trennung der Basen mittelst Oxaläther. Man behandelt das Gemenge der trocknen Basen mit Oxalsäurediäthylester, wodurch das primäre Amin, z. B. Methylamin in Dimethyloxamid übergeführt wird, das in heissem Wasser löslich ist; Dimethylamin bildet den Ester der Dimethyloxaminsäure, während Trimethylamin unverändert bleibt:

$$2\,CH_3NH_2 + C_2O_2{<}\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} = C_2O_2{<}\begin{matrix}NH.CH_3\\NH.CH_3\end{matrix} + 2\,C_2H_5OH$$

Dimethyloxamid

$$(CH_3)_2NH + C_2O_2{<}\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} = C_2O_2{<}\begin{matrix}OC_2H_5\\N(CH_3)_2\end{matrix} + C_2H_5OH$$

Dimethyloxaminsäureester

Beim Destillieren des Reactionsgemisches geht unverändertes Trimethylamin über. Aus dem Rückstand wird das Dimethyloxamid durch Wasser ausgezogen und durch Destillation mit Kalilauge in Methylamin und Kaliumoxalat zerlegt:

$$C_2O_2(NH.CH_3)_2 + 2\,KOH = C_2O_4K_2 + 2\,CH_3NH_2.$$

Ebenso liefert der in Wasser unlösliche Dimethyloxaminsäureester beim Destillieren mit Kalilauge Dimethylamin:

$$C_2O_2{<}\begin{matrix}O.C_2H_5\\N(CH_3)_2\end{matrix} + 2\,KOH = C_2O_4K_2 + C_2H_5OH + (CH_3)_2NH\,.$$

Nach Hofmann[2]) beruht ein anderes Verfahren zur teilweisen Trennung der Amine auf ihrem verschiedenen Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff. Wird ein Gemisch der drei

[1]) Ber. 8, 760.

[2]) Ber. 1869. 1881, 14, 2754.

freien Basen mit CS_2 digeriert, so bleibt die tertiäre Base unverändert und kann durch Destillation entfernt werden, während die primären und secundären Basen Salze der Alkyldithiocarbaminsäure bilden; z. B.:

$$CS_2 + 2\,C_2H_5NH_2 = CS < \begin{matrix} NH.C_2H_5 \\ S(NH_3.C_2H_5) \end{matrix}.$$

Erwärmt man das Gemisch der beiden Salze mit Metallsalzen, wie $Ag\,NO_3$, $Fe_2\,Cl_6$ oder $Hg\,Cl_2$, so wird das Salz des primären Amins teilweise als Salz der Alkyldithiocarbaminsäure gefällt, z. B.:

$$CS < \begin{matrix} NH.C_2H_5 \\ S\,(NH_3.C_2H_5) \end{matrix} + Ag\,NO_3 =$$

$$(NH_3.C_2H_5)NO_3 + CS < \begin{matrix} NH.C_2H_5 \\ S\,Ag \end{matrix},$$

welches beim weiteren Kochen Senföl bildet; z. B.:

$$2\,CS < \begin{matrix} NH.C_2H_5 \\ S\,Ag \end{matrix} = 2\,C_2H_5N : CS + H_2S + Ag_2S,$$

woraus die freie Base leicht zu erhalten ist (cf. Seite 18).

Die secundären Basen bilden auch Salze der Alkyldithiocarbaminsäure, welche aber keine Senföle liefern.

Eine einfache Trennungsmethode der primären, secundären und tertiären Basen giebt Hinsberg[1]) an, welcher das Verhalten von Benzolsulfochlorid bei der Einwirkung auf die drei Basen näher untersucht hat.

Benzolsulfochlorid $C_6\,H_5\,SO_2\,Cl$ ist auf tertiäre Basen bei Gegenwart von Alkali ohne Einwirkung. Mit secundären Aminen bildet Benzolsulfochlorid unter der Mitwirkung von Kalilauge feste oder ölige Phenylsulfonamide $C_6\,H_5\,SO_2.NR''$, die in Alkali und Säuren unlöslich sind.

Auf primäre Aminbasen, sowohl der aliphatischen wie der aromatischen Reihe reagiert Benzolsulfochlorid stets unter Bildung von Sulfonamiden, $C_6\,H_5\,SO_2\,NH\,R'$, welche

---

[1]) Ber. 23, 2963.

in der im Ueberschuss vorhandenen Kalilauge sehr leicht löslich sind.

Auf dieses verschiedene Verhalten gründet sich die Trennung eines Gemenges von primären, secundären und tertiären Basen. Ein solches Gemenge wird mit Benzolsulfochlorid und Kalilauge geschüttelt. Die tertiäre Base wird, wenn sie mit Wasserdampf flüchtig ist, im Dampfstrom übergetrieben; im Rückstande trennt man das in K OH unlösliche Phenylsulfonamid der secundären Base von dem alkalischen Sulfonamid der primären Base durch Filtration, und fällt schliesslich das alkalische Filtrat mit Salzsäure. Ist die tertiäre Base mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, so wird das Reactionsproduct mit Aether ausgeschüttelt und in dem ätherischen Extrakte die tertiäre Base von dem Phenylsulfonamid der secundären Base durch verdünnte Salzsäure getrennt. Die mit Aether extrahierte alkalische Flüssigkeit lässt nach dem Ansäuern mit Salzsäure das Phenylsulfonamid der primären Base fallen.

Aus den Phenylsulfonamiden werden durch Erhitzen mit starker Salzsäure auf 150° unter Bildung von Phenolsulfosäure die ursprünglichen Aminbasen segeneriert.

Das Hinsberg'sche Verfahren gestattet übrigens auch gemischte Imide darzustellen.[1]) Aus Benzolsulfochlorid und einem primären Amin $R_1 NH_2$ wird das Amid

$$C_6 H_5 SO_2 . NH R_1$$

dargestellt; dieses wird mit verdünnnter Kalilauge, etwas Alkohol und einem Alkyljodid $R_2 J$ auf 100° erwärmt.

$$C_6 H_5 SO_2 NHR_1 + KOH + R_2 J =$$
$$C_6 H_5 SO_2 NR_1 K + R_2 J + H_2 O =$$
$$C_6 H_5 SO_2 NR_1 R_2 + KJ + H_2 O.$$

Das gebildete gemischte Bensolsulfonimid liefert beim Erhitzen mit Salzsäure das Chlorhydrat der gemischten secundären Base.

$$C_6 H_5 SO_2 NR_1 R_2 + HCl + H_2 O =$$
$$NH R_1 R_2 . HCl + C_6 H_5 SO_2 . OH.$$

---

[1]) Ann. 265, 180.

Als eine weitere Trennungsmethode der drei Klassen von Aminen sei erwähnt, dass nach Schlömann[1]) Metaphosphorsäure ein specifisches Fällungsreagens für primäre Aminbasen und für Diamine ist, während secundäre und tertiäre von Metaphosphorsäure nicht gefällt werden.

Heintz[2]) benutzt zur Trennung der Mono-, Di- und Trialkylamine das verschiedene Verhalten der drei Basen mit salpetriger Säure. Aminbasen werden dadurch in Alkohol übergeführt, Imidbasen liefern Nitroderivate[3])

$$(C_2H_5)_2NH + HNO_2 = (C_2H_5)_2NNO + H_2O.$$

Dieses Nitrodiäthylin wird beim Kochen mit concentrierter Salzsäure zu Diäthylamin regeneriert.

$$(C_2H_5)_2NNO + HCl = (C_2H_5)_2NH + NOCl.$$

Nitrilbasen werden durch salpetrige Säure nicht verändert.

In einzelnen Fällen (z. B. beim Aethylamin) kann auch Pikrinsäure zur Trennung der Basen benutzt werden. Schliesslich sei erwähnt, dass die Nitrilbasen von den übrigen sich dadurch trennen lassen, dass sie nach E. Fischer[4]) mit Ferrocyanwasserstoffsäure schwer lösliche saure Salze bilden; sie werden daher aus saurer Lösung durch gelbes Blutlaugensalz gefällt.

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Monohalogensubstitutionspropukte werden, wie gesagt, gewöhnlich alle vier Amine entstehen. Von Einfluss ist im Allgemeinen, ob ein Ueberschuss von Ammoniak in Anwendung gebracht wird, ferner die Temperatur, bei welcher sich die Umsetzung vollzieht, sowie auch das in Anwendung kommende Lösungsmittel.

Ferner vermindert sich die Menge gebildeter primärer Base im Allgemeinen in dem Masse, als das Alkyl komplicierter, bezw. in dem Masse, als das Halogensubstitutionsprodukt reaktionsfähiger wird. Während sie unter gleichen

[1]) Ber. 26, 1020.
[2]) Ann. 138, 319.
[3]) Geuther, Ann. 128, 151.
[4]) Ann. 190, 185.

Umständen z. B. beim Propylderivat ein Fünftel aller Basen ausmacht, beträgt sie in der Isobutylreihe ein Zehntel und ist beim Isoamylderivat äusserst gering.[1])

In der aromatischen Reihe liegen bei den in der Seitenkette halogenierten Kohlenwasserstoffen die Verhältnisse ähnlich.[2]) Benzylchlorid, seine Substitutionsprodukte und Homologen geben mit Ammoniak nur wenig oder gar nicht primäre Base, sondern wesentlich oder ausschliesslich secundäre und tertiäre Base.

Nach der von Hoffmann angegebenen Methode ist eine grosse Anzahl von Aminen dargestellt worden. Insbesondere sei erwähnt, dass Pieper[3]) durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Xylylchlorid Mono-, Di- und Trixylylamin erhalten hat und die Basen infolge verschiedener Löslichkeit der salzsauren Salze trennte.

Da bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Alkylhalogene das zuerst gebildete primäre Amin weiter verwandelt wird in die Salze der secundären, tertiären und quaternären Basen, benutzte Gabriel[4]) statt des Ammoniaks ein Ammoniakderivat, in welchem überhaupt nur noch ein Wasserstoffatom des Ammoniaks vorhanden ist, und die beiden andern durch eine nach vollendeter Reaktion leicht wieder entfernbare Atomgruppe ersetzt sind. Derartige Derivate sind die Imide zweibasischer Säuren, z. B. das Phtalimid, $C_6H_4(CO)_2NH$. Während jedoch Phtalimid selbst nicht auf organische Halogenverbindungen einzuwirken scheint, wird die Umsetzung leicht durch Anwendung der Kaliumverbindung erzielt. Auf diese Weise hatten Gräbe und Pictet[5]) Aethyl- und Methylphtalimid erhalten aus Phtalimidkalium und Jodäthyl resp. Jodmethyl.

Werden diese Alkylphtalimide nun mit concentrierter Salzsäure einige Zeit unter Druck erhitzt, so zerfällt das

---

[1]) Malbot, Compt. r. 104, 998. Ber. 20, Ref. 283.
[2]) Gabriel, Ber. 20, 2225.
[3]) Ann. 151, 129.
[4]) Ber. 20, 2225.
[5]) Ber. 17, 1173.

betreffende Phtalimid in Phtalsäure und das salzsaure Salz der entsprechende Base; z. B.:

$$C_6H_5CH_2Cl + C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NR =$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N.CH_2C_6H_5 + KCl\ ;$$

$$C_6H_4(CO)_2N.CH_2C_6H_5 + HCl + 2\,H_2O =$$
$$C_6H_4(COOH)_2 + C_6H_5CH_2NH_2.HCl\ .$$

Nach dieser Methode hat Brömme[1]) aus Phtalimidkalium und m-Xylylbromid m-Xylylphtalimid erhalten und daraus durch Erhitzen mit conc. Salzsäure salzsaures Xylylamin dargestellt.

Amine aus Isocyansäureestern.

Während nach dem Verfahren von A. W. Hofmann primäre bis quaternäre Basen gebildet werden, entstehen nach der Methode, die Wurtz 1848[2]) entdeckt hat, nur primäre Aminbasen. Alkylcarbonimide (Isocyansäureester) oder Isocyanursäureester werden mit Kalilauge gekocht; zum Beispiel

$$C_2H_5NCO + 2\,KOH = C_2H_5NH_2 + K_2CO_3.$$

Die Isocyansäureester entstehen zugleich mit den Isocyanursäureestern bei der Destillation von cyansaurem Kali mit ätherschwefelsauren Salzen;

$$SO_4K(C_2H_5) + CO:NK = CO:NC_2H_5 + K_2SO_4.$$

Obgleich bei dem Zerlegen der Alkylcarbonimide durch Alkalien theoretisch keine andere Base als die primäre entstehen sollte, haben doch Versuche (in der Isoamylreihe)[3]) gezeigt, dass hierbei auch Imidbasen und sogar kleine Mengen von Nitrilbasen auftreten.

Aehnlich wie die Isocyansäureester durch Alkalien werden auch die analog construierten Isothiocyansäureester

[1]) Ber. 21, 2700.
[2]) Ann. 71, 330. C. r. 28, 223.
[3]) Silva Bull. 8, 363.

durch Säuren zerlegt. Beim Erhitzen von Senföl mit conc. Salzsäure im Rohr auf 100°, oder mit Wasser auf 200° wird H_2S, CO_2 und Alkylamin gebildet, z. B:[1])

$$C_2H_5NCS + 2H_2O = C_2H_5NH_2 + CO_2 + H_2S.$$

Koncentrierte Schwefelsäure wirkt heftig auf Senföl ein und bewirkt Spaltung in Alkylamine und Kohlenoxysulfid.

$$2C_2H_5NCS + H_2SO_4 + 2H_2O = 2C_2H_5NH_2.H_2SO_4 + 2COS.$$

Auch durch nascierenden Wasserstoff (aus Zn + HCl.) werden die Senföle in die entsprechenden Basen und Thioformaldehyd gespalten, z. B.:

$$C_2H_5NCS + 2H_2 = C_2H_5NH_2 + CH_2S.^2)$$

Amine aus Nitroderivaten.

Charakteristisch für die Nitrokörper, sowohl die der Fettreihe, wie die der aromatischen, ist die leichte Austauschbarkeit der NO_2gruppe gegen NH_2 beim Einwirken von nascierendem Wasserstoff auf die Nitroderivate. Das gebräuchlichste und wirksamste Mittel, um vollständige Reduction zu erzielen, ist Zinn und Salzsäure. Der sich entwickelnde Wasserstoff bildet an sich schon das denkbar kräftigste Reductionsmittel, dazu kommen dann noch die stark reducierenden Eigenschaften der salzsauren Zinnchlorürlösung, welche äusserst geneigt ist, auf Kosten von weiteren Sauerstoffatomen Zinnchlorid zu bilden.

$$2C_6H_5NO_2 + 3Sn + 14HCl = 2(C_6H_5NH_2.HCl) + 3SnCl_4 + 4H_2O.$$

Bei den aliphatischen Nitrokörpern tritt bei der Reduction als Zwischenprodukt monoalkyliertes Hydroxylamin auf.[3]) Für Nitromethan kommen z. B. folgende beiden Phasen in Betracht:

---

[1]) Hofmann, Ber. 1, 181.

[2]) Hofmann, Ber. 1, 179.

[3]) E. Hoffmann und V. Meyer, Ber. 24, 3534.

$$CH_3\,NO_2 + 2\,H_2 = (CH_3)\,H:NOH + H_2\,O;$$
$$CH_3.H:NOH + H_2 = CH_3\,NH_2 + H_2\,O,$$

während bei der Reduction der aromatischen Nitroderivate der Uebergang des fünfwertigen Nitrostickstoff in dreiwertigen Amidostickstoff voraussichtlich immer durch entstehende Zwischenprodukte, Azoxy-, Azo- und Hydrazokörper vermittelt wird, z. B.:

$$2\,C_6H_5\,NO_2 + 3\,H_2 = C_6H_5N\overset{O}{\diagup\!\!\diagdown}NC_6H_5 + 3\,H_2O$$

Azoxybenzol

$$2\,C_6H_5\,NO_2 + 4\,H_2 = C_6H_5\,N:N.C_6H_5 + 4\,H_2\,O$$

Azobenzol

$$2\,C_6H_5\,NO_2 + 5\,H_2 = C_6H_5\,NH\,NH\,C_6H_5 + 4\,H_2\,O$$

Hydrazobenzol

$$2\,C_6H_5\,NO_2 + 6\,H_2 = 2\,C_6H_5\,NH_2 + 4\,H_2\,O.$$

Anilin.

Während die Darstellungsweise der aliphatischen Amine aus Nitroderivaten durch Reduction eine wenig bedeutende Rolle spielt, ist sie die bei weitem wichtigste Bildungsweise der primären aromatischen Amine, auch der Diamine, sofern die „Amidierung“ im Kern eintritt, während alle aromatischen Amine, welche die Amidgruppe in der Seitenkette enthalten, nach den zur Darstellung der aliphatischen Amine giltigen Methoden entstehen.

Amidokörper aus Nitrilen.

Während bei der Reduction der Nitrokörper NO_2 durch NH_2 ersetzt wird, lagert sich nascierender Wasserstoff bei den Nitrilen direkt an.

$$R.CN + H_2 = R.CH_2\,NH_2.$$

Mendius[1]) hatte zuerst diese Reaction erkannt und nach dieser Methode

[1]) Ann. 121, 135 ff

Methylamin aus Cyanwasserstoff,
Aethylamin aus Cyanmethyl,
Propylamin aus Cyanäthyl,
Amylamin aus Butylcyanür und
Benzylamin aus Benzonitril

dargestellt.

Während Mendius als Wasserstofferzeuger Zink und Schwefelsäure benutzte und nur geringe Ausbeuten erhielt, verläuft die Reaction nach der Ladenburg'schen Reductionsmethode[1]) bedeutend besser und in vielen Fällen nahezu quantitativ. Nachdem Ladenburg in der Anwendung von Natrium und absolutem Alkohol ein Mittel zur Reduction gefunden hatte, war diese Methode, die sich bei der Ueberführung der Pyridin- in Piperidinbasen vortrefflich bewährt hatte, einer allgemeinen Anwendbarkeit fähig. Auch die Dicyanide werden hiernach in Diamine umgewandelt. Durch möglichst rasches Eintragen von metallischem Natrium in siedende am Rückflusskühler befindliche absolut alkoholische Lösung von Trimetylencyanür wird in einer Ausbeute von 80 % Pentamethylendiamin erhalten. Das salzsaure Salz des Pentamethylendiamins liefert beim raschen Erhitzen unter Abspaltung von Ammoniak salzsaures Pentamethylenimin, welches sich als identisch mit Piperidin erwies.[2])

$$CH_2 < \begin{matrix} CH_2 - CH_2 - NH_2 . HCl \\ CH_2 - CH_2 - NH_2 . HCl \end{matrix}$$

$$= CH_2 < \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix} > NH . HCl + NH_4Cl .$$

Hierdurch war von Ladenburg die synthetische Darstellung des Piperidins gelehrt worden.

Ziemlich leicht gelingt auch die Ueberführung der hoch molekularen Nitrile der Fettreihe in die entsprechenden

---

[1]) Ber. 18, 2957. 19, 783.
[2]) Ber. 18, 3100.

Amine. Palmonitril liefert nach diesem Verfahren Hexadecylamin.[1])

Hinrichsen erhielt aus je 10 g Isophtalonitril m-Xylobenzylamin[2]); aus o- und p- Tolunitril wurde von Kröber[3]) o- resp. p-Tolubenzylamin gewonnen; dieselbe Methode wurde bei der Reduction des m-Methylphenylessigsäurenitrils in Anwendung gebracht.

Die den Nitrilen isomeren Isonitrile liefern beim Behandeln mit Säuren (aber nicht mit Alkalien) ebenfalls Aminbasen. Auch durch Erhitzen mit Wasser auf 180° werden die Isocyanide gespalten in Basen und Ameisensäure.[4])

$$C_2 H_5 NC + 2 H_2 O = C_6 H_5 NH_2 + HCOOH.$$

Behandeln des aus β-Propyljodid und Cyansilber sich ableitenden Isonitrils mit Salzsäure giebt β-Propylamin. Phenyl- sowie o-Tolylisocyanid wird durch nascierenden Wasserstoff ziemlich glatt in secundäres Amin verwandelt.

$$C_6 H_5 NC + 2 H_2 = C_6 H_5 NH CH_3.$$

Da nach Gautier[5]) die Isonitrile durch Einwirkung der Alkyljodide auf Cyansilber erhalten werden, so gelangt man nach dem obigen Verfahren aus den Alkyljodiden zu reinen primären Monaminen. Das Verfahren ist jedoch kostspielig und ist nur in vereinzelten Fällen verwertet worden.

Aminbasen aus Säureamiden.

Die Säureamidgruppe zur primären Amingruppe zu reducieren gelingt nicht. Natriumamalgam in stets sauer gehaltener Lösung auf Amide aromatischer Säuren einwirkend, giebt neben wenig Aldehyd hauptsächlich Alkohol, ausserdem aber noch komplizierte harzartige Substanzen[6])

[1]) Kraff und Moye, Ber. 22, 812.
[2]) Ber. 21, 3083.
[3]) Ber. 23, 1026.
[4]) A. W. Hofmann, Monatsberichte der Berl. Akademie 1867, 150.
[5]) Ann. 149, 155.
[6]) Ber. 24, 173.

Aus Anisamid entstehen bei der Behandlung mit $2^1/_2$ %igem Natriumamalgam in saurer Lösung auch die dem Benzil und Hydrobenzoin entsprechenden Verbindungen. Dagegen gelingt die Reduction bei den Thiamiden. Die durch mehrtägiges Digerieren von Naphtonitril mit Schwefelammon bei 35—40° ableitbaren Naphtoëthiamide gehen beim Behandeln ihrer sehr verdünnten alkoholischen salzsäurehaltigen Lösungen mit Zinkstaub in Naphtobenzylamin über.[1])

$$C_{10} H_7 CN + H_2 S = C_{10} H_7 CS NH_2$$

$$C_{10} H_7 CS NH_2 + 2 H_2 = C_{10} H_7 CH_2 NH_2 + H_2 S.$$

Die Reduction einfacher Thiamide verläuft jedoch meistens unbefriedigend; geeigneter sind im allgemeinen alkylierte Thiamide.

Dagegen gestatten in ziemlich ergiebiger Weise die Brom- oder Chloradditionsprodukte der Säureamide Ableitung der um ein Kohlenstoffatom ärmeren primären Amine.[2]) Die Amide der Fettsäuren werden zunächst durch Brom und Kalilauge in Bromamide übergeführt:

$$C_2 H_5 CO NH_2 + Br_2 + K OH = C_2 H_5 CO NH Br + K Br + H_2 O.$$

Letztere bilden beim weiteren Erwärmen mit Alkalien unter Abspaltung von CO_2 die nächst niederen primären Amine:

$$C_2 H_5 CO NH Br + 3 KOH = C_2 H_5 NH_2 + K_2 CO_3 + K Br + H_2 O.$$

Die von Hofmann auf diese Weise dargestellten Basen erwiesen sich stets vollständig frei von secundären und tertiären Aminen.

Während jedoch die Ausbeute bis zu dem Amylamin eine verhältnismässig gute war, blieb sie vom Sextylamin an beträchtlich hinter der theoretischen Menge zurück. Es beruht dieses darauf, dass aus dem Säureamid zunächst CO abgespalten wird und das entstehende Amin mit Brom Dibromamin bildet, welches dann durch Kalilauge in das

[1]) Bamberger, Ber. 20, 1116.

[2]) A. W. Hofmann, Ber. 15, 762. 21, 2486.

Nitril der nächst niederen Reihe verwandelt wird.[1]) Es kommen z. B. bei der Bildung von Octonitril aus Nonoxylamid folgende Phasen in Betracht:

1. $C_8 H_{17} CO NH_2 + Br_2 + 4 KOH = C_8 H_{17} NH_2 + 2 KBr + K_2 CO_3 + 2 H_2 O$
2. $C_8 H_{17} NH_2 + 2 Br_2 + 2 K OH = C_8 H_{17} NH_2 + 2 KBr + 2 H_2 O$
3. $C_8 H_{17} NBr_2 + 2 K OH = C_7 H_{15} CN + 2 KBr + 2 H_2 O.$

Die Nitrilbildung tritt mit steigendem Kohlenstoffgehalt in immer höherem Maasse auf, wodurch in demselben Verhältnis die Bildung des betreffenden Amins herabgedrückt wird.

A. W. Hofmann hat diese letztere Methode auch auf die Säureamide der Benzolreihe ausgedehnt.[2]) Phenylessigsäureamid lieferte bei der Behandlung mit alkalischer Bromlösung reichliche Mengen Benzylamin; in gleicher Weise netstand Phenyläthylamin aus Phenylpropionsäureamid und Anisidin aus dem Methyläther des Salicylsäureamids.

Seifert[3]) hat eine andere Methode angegeben, um aus Säureamiden Alkylamine zu erhalten. Es erhitzt Säureamide mit Natriumalkoholaten im absolut trocknen Rohr auf 170—180°. So entseht z. B.:

$CH_3 CO NH_2 + C_2 H_5 ONa = CH_3 COO Na + C_2 H_5 NH_2.$

Aminbasen aus Oxim und Hydrazon.

Die Ueberführung von Aldehyden und Ketonen in die ihnen entsprechenden Amine gelingt mittelst der Verbindungen, welche die Aldehyde und Ketone mit Phenylhydrazin und mit Hydroxylamin eingehen. Im ersten Falle entsteht ein Hydrazon z. B.: $CH_3 . CH : N_2 H C_6 H_5$, im zweiten ein Oxim z. B.: $C_6 H_5 CH : NOH$.

[1]) A. W. Hofmann, Ber. 17, 1406; 1920.
[2]) Ber. 18, 2734.
[3]) Ber. 18, 1355.

Tafel[1]) stellte primäre Basen aus den Hydrazonen dar, indem er auf diese Natriumamalgam und Eisessig in alkoholischer Lösung einwirken liess.

$$R_2 C : N N H C_6 H_5 + 2 H_2 = R_2 CH NH_2 + C_6 H_5 NH_2.$$

Das Hydrazon wird an der Bindungsstelle der beiden Stickstoffatome gespalten, wobei sich zunächst durch Addition von zwei Wasserstoffatomen die doppelte Bindung in eine einfache verwandelt. Acetophenonhydrazon giebt auf diese Weise Phenyläthylamin; Zimmtaldehydrazon

$$C_6 H_5 CH : CH CH N_2 H C_6 H_5$$

giebt Phenylpropylamin $C_6 H_5 NH CH_2 CH_2 CH_3$.

Glukosazon $CH_2 OH (CHOH)_3 C . CH : NNH C_6 H_5$

$$\|$$

$$NNH C_6 H_5$$

mit Zinkstaub und Essigsäure behandelt giebt Isoglukosamin[2]) $CH_2 OH (C HOH)_3 CO . CH_2 NH_2$.

In gleicher Weise geben auch die aus den Aldehyden und Ketonen sich ableitenden Oxime beim Behandeln mit Natriumamalgam und Eisessig primäre Amine. Goldschmidt[3]) hatte derart durch Reduction von Benzaldoxim Benzylamin in guter Ausbeute erhalten:

$$C_6 H_5 CH : NOH + 2 H_2 = C_6 H_5 CH_2 NH_2 + H_2 O.$$

Auch Diamine entstehen so, z. B.:

Buthylendiamin[4]) $CH_3 CH NH_2$ aus

$$|$$

$$CH_3 CH NH_2$$

Diacetyldioxim $CH_3 C NOH$ durch

$$|$$

$$CH_3 C NOH$$

Reduction mit absolutem Alkohol und Natrium. Analog verhält sich das Dioxim des Acetonylacetons.

[1]) Ber. 19, 1925; 22, 1854.
[2]) E. Fischer, Ber. 19, 1920.
[3]) Ber. 19, 3232.
[4]) Angeli, Ber. 23, 1792.

Amine aus Alkoholen und Phenolen.

Werden an Stelle der Halogensubstitutionsprodukte, welche als Ester der Halogenwasserstoffsäuren aufgefasst werden können, die Schwefelsäureester der Behandlung mit Ammoniak unterworfen, so werden gleichfalls Amidokörper, jedoch in weniger glatter und leichter Weise erhalten. Methylschwefelsaures Kali, also z. B. saurer Ester gemischt mit kohlensaurem Ammonium der Destillation unterworfen, giebt Trimethylamin und wenig Methylamin.

Aethylschwefelsaures Kali giebt wesentlich Aethylamin und höher alkylierte Base.

Auf die neutralen Ester (Methyl- und Aethylsulfat wirkt Ammoniak so lebhaft ein, dass Verdünnung mit Aether oder Benzol geboten ist. Ist Alkylsulfat im Ueberschuss vorhanden, so entsteht methylschwefelsaures Ammon, methylschwefelsaures Methylamin und methylschwefelsaures Tetramethylammonium.[1])

Die Salpetersäureester scheinen mit Ammoniak und Aminen noch schwieriger zu reagieren. O. Wallach und E. Schulze[2]) haben aus Aethylnitrat und alkoholischem Ammoniak durch Erhitzen Aethylamin erhalten; zugleich bildet sich aber auch secundäre und tertiäre Base, da die primäre wieder der Einwirkung des Aethylnitrats unterliegt.

$$C_2H_5NO_3 + NH_3 = C_2H_5NH_2 + HNO_3$$
$$C_2H_5NH_2 + C_2H_5NO_3 = (C_2H_5)_2NH + HNO_3$$
$$(C_2H_5)_2NH + C_2H_5NO_3 = (C_2H_5)_3N + HNO_3,$$

Direkter Ersatz des Hydroxyls durch NH_2 gelingt sowohl bei den Alkoholen der Fettreihe wie bei den Phenolen bei Einwirkung von Ammoniak unter gleichzeitiger Zuhilfenahme von wasserentziehenden Mitteln. Man verwendet dabei ein mit Ammoniak bei der Schmelztemperatur gesättigtes Chlorzink ($ZnCl_2NH_3$). Wird dieses Chlorzinkammoniak mit Alkoholen im Einschlussrohr auf 250 bis

[1]) Claesson und Lundwall, Ber. 13, 1701.
[2]) Ber. 14, 421.

260° erhitzt, so wird die Hydroxylgruppe direkt durch die Amidogruppe ersetzt. Auf die entstehende primäre Base wirkt aber Chlorzinkammoniak weiter ein, sodass nebeneinander Amid-, Imid- und Nitrilbasen entstehen.[1]) In der gleichen Weise ist Hydroxyl in Phenolen durch NH_2 ersetzt worden.[2]) Erleichtert wird der Ersatz von Phenolhydroxyl durch eine gleichzeitig vorhandene Nitro- oder Nitrosogruppe. Harden[3]) erhielt 80% β-Nitro-α-Naphtylamin beim Erhitzen von β-Nitro-α-Naphtol mit Chlorammonium und kohlensaurem Ammonium. In verschiedenen Nitrophenolen[4]) wurde schon durch überschüssiges Ammoniak beim Erhitzen auf 170 – 180° Hydroxyl durch die Amidgruppe ersetzt, so beim o-Nitrophenol, 1 (OH) 2,4 Dinitrophenol, 1 (OH) 2,4 m-Nitro-p-Kresol, 1 (OH) 2, 4, 6 Dinitro-o-Kresol.

Beim Erhitzen von Weingeist mit Salmiak auf 300 bis 400° hat Berthelot[5]) etwas Aethylamin erhalten. Die Reaction verläuft jedoch sehr schwer, besonders beim Aethylalkohol; mit Methylalkohol hat Weith[6]) beim Erhitzen auf nur 280—285° ein besseres Resultat erzielt.

Amid- und Imidbasen entstehen auch, wenn Alkoholdämpfe bei 150—200° über Phospham PHN_2 geleitet werden.[7])

$$PHN_2 + 3\,C_2H_5OH = C_2H_5NH_2 + (C_2H_5)_2NH + HPO_3.$$

Alkohole kann man in die Basen auch umwandeln durch starkes Erhitzen von Amiden einbasischer organischer Säuren mit überschüssigem Alkohol[8]):

$$C_2H_3ONH_2 + C_2H_5OH = C_2H_5NH_2 + CH_3COOH$$

---

[1]) Merz und Gasiorowski, Ber. 17, 623.
[2]) Merz und Weith, Ber. 13, 1298.
[3]) Ann. 255, 151.
[4]) Merz und Ris, Ber. 19, 1751.
[5]) A. ch. [3] 38, 63.
[6]) Ber. 8, 459.
[7]) Vidal, Bl. [3] 6, 551.
[8]) Baubigny, Bl. 39, 521.

Statt des Säureamides kann man auch das Ammoniaksalz der Säure anwenden, insofern dieses in hoher Temperatur in Amid übergeht. Daher kann man auch den entsprechenden Ester der Säure und eine Lösung von Ammoniak in dem Alkohol anwenden: $C_6 H_5 COO.C_2 H_5 + NH_3$ (in Aethylalkohol gelöst) $= C_6 H_5 CONH_2 + C_2 H_5 OH = C_2 H_5 NH_2 + C_6 H_5 COOH$. Werden grössere Mengen Alkohol angewandt und lässt man die Erwärmung länger andauern, so resultieren secundäre Basen:

$$C_2 H_3 ONH_2 + 2\, C_2 H_5 OH = (C_2 H_5)_2 NH + CH_3 COOH + H_2 O.$$

Ausser diesen allgemeinen Methoden existieren noch verschiedene andere Bildungsweisen der Amine; so entstehen sie durch Zersetzung komplizierter stickstoffhaltiger Verbindungen. Methylamin bildet sich beim Erhitzen von Morphin[1]), Codein[2]), Kreatin und Sarkosin[3]) mit festem Aetzkali oder von Glycin mit Bariumoxyd[4]), ferner bei der Einwirkung von Chlor auf Kaffein[5], oder Theobromin[6]). Aethylamin entsteht bei der trockenen Destillation von Alanin[7]), Isoamylamin bei der Destillation von Horn[8]) mit Aetzkali.

Die tertiären, secundären und primären Amine können aus den Halogenverbindungen der Amoniumbasen gewonnen werden: z. B.

$$N(CH_3)_4 Cl = N(CH_3)_3 + CH_3 Cl$$
$$N(CH_3)_3 H Cl = NH(CH_3)_2 + CH_3 Cl \text{ etc.}$$

---

[1]) Wertheim, Ann. 73, 210.
[2]) Anderson, Ann. 77, 374.
[3]) Dessaignes, J. 1850, 731.
[4]) Cahours, Ann. 109, 28.
[5]) Rochleder, J. 1850, 435.
[6]) Rochleder Hlasiwetz, J. 1850, 437.
[7]) Limpricht, Schwanert, Ann. 101, 297.
[8]) Limpricht, Ann. 101, 296.

Nach Ladenburg[1]) kann in primären und secundären Basen der an den Stickstoff gebundene Wasserstoff leicht durch Alkyle ersetzt werden, wenn man auf jene alkylschwefelsaures Kali einwirken lässt. Es werden auf diese Weise primäre und secundäre Basen in secundäre und tertiäre übergeführt, in denen die Alkylgruppen gleichartig oder verschieden sein können.

Während für die Gewinnung der Amine in kleinem Massstabe alle vorher erwähnten Reaktionen mehr oder weniger benutzt werden können, kommt für die Darstellung im Grossen hauptsächlich nur das Hofmann'sche Verfahren aus Alkylbromiden und Ammoniak in Betracht.

[1]) Ber. 24, 1678.

Experimenteller Teil.

I. m-Xylylamin.

Tolubenzylamin nannte Kröber die Base[1]) die er aus dem o- und p-Toluidin in der Weise gewann, dass er dieses in das Nitril überführte und letzteres der Reduction mit Natrium und absolutem Alkohol unterwarf.

Auf dieselbe Weise hatte Hinrichsen[2]) das m-Xylobenzylamin aus dem m-Xylidin gewonnen, und Krömer[3]) aus dem Pseudocumidin 2 Basen, das Cumobenzylamin und Hemimellibenzylamin dargestellt. Nachdem nun das m-Toluidin im Handel leichter zugänglich ist, benutzte ich es auf Veranlassung von Herrn Geheimrat Professor Dr. Ladenburg als Ausgangsprodukt ähnlicher Untersuchungen. Meta-Toluidin aus der chemischen Fabrik von Meister, Lucius und Brünnig in Höchst wurde fraktioniert und der bei 197—200° übergehende Anteil verarbeitet.

m-Tolunitril.

Zwecks Ueberführung des m-Toluidins in das Nitril bediente ich mich der Sandmeyerschen Methode und verfuhr dabei folgendermassen:

50 g Kupfersulfat wurden in einem grösseren Rundkolben in etwa 200 g Wasser gelöst und innerhalb einer Viertelstunde die heisse Lösung mit einer Lösung von 55 g Cyankalium in 100 g Wasser versetzt. Der anfänglich ent-

[1]) Ber. 23, 1026.
[2]) Ber. 21, 3085. 22, 1026.
[3]) Ber. 24, 2409.

stehende Niederschlag von Kupfercyanid löste sich bei weiterem Zusatz von Cyankalium wieder auf.

$$Cu\,SO_4 + 2\,KCN = K_2\,SO_4 + Cu\,(CN)_2$$
$$2\,Cu\,(CN)_2 = Cu_2\,(CN)_2 + 2\,CN\ .$$

Die so bereitete Kupfercyanürlösung blieb auf dem Wasserbade stehen. Inzwischen wurde die salzsaure Diazoverbindung des m-Toluidins dargestellt. 20 g m-Toluidin wurden in 150 g Wasser suspendiert und dazu 50 g concentrierte Salzsäure gegeben. Zu der auf 0° abgekühlten Flüssigkeit wurde eine Lösung von 16 g Natriumnitrit in 60 g Wasser allmählig hinzugefügt, sodass die Temperatur nicht über 5° stieg. Diese kalte Diazolösung wurde innerhalb einer Viertelstunde zu der warmen Kupfercyanürlösung gegossen und die braune Flüssigkeit noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt.

Hierauf wurde mit Wasserdämpfen überdestilliert, wobei das Nitril als gelbes Oel überging. Durch Ausschütteln mit Aether wurde das Oel von der wässrigen Flüssigkeit getrennt. Um mitüberdestillierte Kresole zu entfernen, wurde die ätherische Lösung mit Natronlauge geschüttelt, wobei die Kresole in wasserlösliche Natriumsalze übergingen.

Die ätherische Flüssigkeit lieferte nach dem Trocknen mit Chlorcalcium beim Fraktionieren reines m-Tolunitril vom Siedepunkte 206—210°. Es erwies sich als gleichgültig, ob die Nitrilflüssigkeit gleich der Dampfdestillation unterworfen oder noch einige Tage bei Seite gestellt wurde. Die Ausbeute betrug in beiden Fällen 50—55 % des angewandten Toluidins.

Der Bildungsvorgang wird durch folgende Gleichungen veranschaulicht:

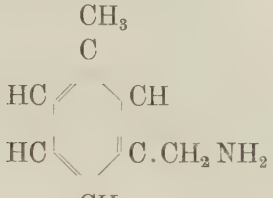
$$C_6\,H_4\,(CH_3)\,NH_2 + Na\,NO_2 + 2\,HCl =$$
$$C_6\,H_4\,(CH_3)\,N_2\,Cl + 2\,H_2O + Na\,Cl\ ;$$
$$2\,C_6\,H_4\,(CH_3)\,N_2\,Cl + Cu_2\,(CN)_2 =$$
$$2\,C_6\,H_4\,(CH_3)\,CN + 2\,N_2 + Cu_2\,Cl_2$$

Das so erhaltene Nitril ist bereits von Weith und Landolt[1]) durch Entschwefelung des Metatolylsenföles

[1]) Ber. 8, 720.

$CH_3\ C_6\ H_4\ NCS$ beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 200 bis 230° gewonnen werden, und ferner nach der vorhin beschriebenen Sandmeyerschen Methode von Buchka und Schachtebeck[1]) dargestellt worden.

m-Tolubenzylamin.



Nach Mendius erhält man aus einem Nitril durch Anlagerung von Wasserstoff ein Amin. Seine Reduktionsmethode liefert aber in der aromatischen Reihe sehr schlechte Ausbeute, die Reduktion geschah deshalb durch Natrium und Alkohol. Demnach muss aus m-Tolunitril bei der Reduktion m-Tolubenzylamin entstehen:

$$C_6\ H_4\ (CH_3)\ CN + 2\ H_2 = C_6\ H_4\ (CH_3)\ CH_2\ NH_2$$

Die Reduktion wurde in folgender Weise ausgeführt:

Ein geräumiger Rundkolben wurde mit einem möglichst langen aufsteigenden Kühler verbunden; für din gutes Gelingen der Reduktion ist es von Wichtigkeit, dass der ganze Reduktionsapparat, wie die angewandten Substanzen vollkommen trocken sind. Jedesmal wurden 10 g Nitril mit der dreissigfachen Menge absoluten Alkohols in den Kolben gethan und die alkoholische Lösung auf dem Wasserbade in gelindes Sieden gebracht und auch während der ganzen Dauer der Operation darin erhalten. Zu der siedenden Lösung wurde dann das vierfache (30 g) der theoretischen Menge Natrium, wetches in kleine Stücken zerschnitten und unter wasserfreiem Aether getrocknet war, in kleinen Portionen eingetragen, so dass die Reaktion ziemlich stürmisch verlief. Am Schlusse der Operation konnte die Lösung des letzten Natriums durch Zugiessen von etwas Alkohol be-

[1]) Ber. 22, 841.

schleunigt werden. Nach dem Erkalten wurde das entstandene Natriumäthylat mit etwa der gleichen Menge Wasser zersetzt, der Alkohol abdestilliert, wobei Spuren der Base mit übergingen, die dadurch gewonnen wurden, dass das alkoholische Destillat mit Salzsäure angesäuert und die salzsaure Base vom Alkohol durch Destillation befreit wurde. Die alkalische Lösung wurde der Dampfdestillation unterworfen, wobei die Base als farbloses Oel überging. Die überdestillierte Flüssigkeit wurde mit Salzsäure neutralisiert, filtriert, bis auf etwa 40 ccm eingedampft und im Schütteltrichter mit Natronlauge versetzt. Es schied sich die Base als hellgelbes Oel ab, welches mit Aether aufgenommen, mit Kaliumcarbonat getrocknet und nach dem Verjagen des Aethers destilliert wurde. Die Hauptmenge des Oeles ging zwischen 192 und 195° über.

Statt das Natriumäthylat mit Wasser zu zersetzen, schlug ich später einen andern Weg ein. Zu der alkoholischen Lösung des Natriumäthylats wurde concentrierte Salzsäure unter guter Kühlung des Kolbens bis zur sauren Reaction allmählich hinzugefügt. Von der alkoholischen Lösung, welche jetzt das salzsaure Salz der Base enthielt, wurde das unlösliche Chlornatrium abfiltriert, der Alkohol abdestilliert, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und mit Natronlauge versetzt. Aus der alkalischen Lösung wurde die freie Base wieder mit Wasserdampf übergetrieben und auf dieselbe Weise gewonnen, wie vorhin angegeben.

Die einzelnen abfiltrierten Chlornatriummengen wurden in Wasser gelöst und daraus durch Natronlauge noch etwas Base gewonnen. Die Ausbeute war bei beiden Methoden eine gleiche und betrug etwa 35% des angewandten Nitrils.

Die dargestellte, anfangs farblose, später sich gelb färbende Flüssigkeit vom Siedepunkte 192—195° zeigte stark basische Eigenschaften, besass aminartigen Geruch, der an Heringslake erinnerte und zog aus der Luft Kohlensäure an. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1201 g Substanz lieferte 12,6 ccm N bei 20° und unter 753,2 mm Druck.

Gefunden:	Ber. für $C_6H_4(CH_3)CH_2NH_2$
11,89 % N	11,57 % N.

Statt nach der vorhin beschriebenen Ladenburg'schen Reductionsmethode zu arbeiten, versuchte ich auch ein anderes Reductionsmittel, nämlich Zinn und Salzsäure. Es entstand dabei eine auf der sauren Flüssigkeit schwimmende Schicht, welche mit Aether aufgenommen wurde. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb eine feste Masse zurück, welche nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol Prismen bildete und den Schmelzpunkt 109° besass. Es war daher das Tolunitril durch die Salzsäure grösstenteils in m-Toluylsäure verseift worden.

Diese Base, m-Tolubenzylamin, musste identisch sein mit dem Körper, den Brömme[1]) aus m-Xylylphtalimid und Salzsäure erhalten hat und m-Xylylamin nannte. (Ich werde auch im Folgenden die Namen Tolubenzylamin und Xylylamin zur Bezeichnung der verschiedenen Herkunft der Basen vorläufig beibehalten). Die Angaben Brömme's über Siedepunkt der Base sowie die Schmelzpunkte verschiedener Salze stimmten durchaus nicht mit den von mir erhaltenen Zahlen der entsprechenden Tolubenzylaminverbindungen überein.

Es war:		Nach Brömme:	
Tolubenzylamin	Sp. 192–195°	Xylamin	Sp. 201—202°
—	chlorhydrat Sm 184°	?	nicht angegeben
—	oxalat Sm. 168°;	—	Sm. 172°
—	pikrat ölig;	—	Sm. 156°
—	Pt-salz Sm. 174°	—	Sm. 212°.

Vollkommen übereinstimmend wurde nur der Schmelzpunkt der betreffenden Harnstoffverbindungen gefunden, nämlich 148°.

Dagegen zeigte eine Base, welche Pieper[2]) durch Erhitzen von Xylylchlorid mit alkoholischem Ammoniak auf

[1]) Ber. 21, 2701.
[2]) Ann. 151, 129.

116° neben Di- und Triamin erhielt und auch Xylylamin nannte und welche von Beilstein in seinem Handwörterbuch der organischen Chemie (3. Auflage, II. Teil, S. 545) als vermutliches **m**-Tolylmethylamin bezeichnet wird, dieselben Eigenschaften wie das von mir dargestellte Tolubenzylamin. Pieper giebt als Siedepunkt der Base 196° an und als Schmelzpunkt des Chlorhydrats 185°, während als entsprechende Zahlen für Tolubenzylamin 192—195°, resp. 184° gefunden wurden. Auch das aus den Salzen durch Natronlauge zurückerhaltene Tolubenzylamin sott immer bei 192—195°.

Es lag daher die Vermutung nahe, dass zunächst m-Tolubenzylamin mit dem von Pieper dargestellten Xylylamin identisch war, und dass ferner die Abweichungen beider von den Angaben über Brömme's Xylylamin auf eine eventuelle Isomerie zwischen den beiden entsprechenden Körpern einerseits und Brömme's Xylylamin andererseits zurückzuführen sei.

Da eine Isomerie zwischen dem m-Xylylamin, denen beiden die Constitutionsformel

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 & (1) \\ CH_2NH_2 & (3) \end{matrix}$$

zugeschrieben wird, nicht zu erklären wäre, so beschloss ich zunächst, die Angaben Brömmes auf ihre Richtigkeit zu prüfen und darnach m-Xylylamin zum Vergleiche herzustellen.

Darstellung des m-Xylylamins.[1])

Phtalimid $C_6H_4(CO)_2NH$, dargestellt aus phtalsaurem Ammonium durch Erhitzen, wobei das Phtalimid in schneeweissen Blättchen sublimiert, wurde in Alkohol gelöst und dazu genau berechnete Menge Kaliumhydroxyd in alkoholischer Lösung hinzugefügt. Es schied sich das in Alkohol fast unlösliche Phtalimidkalium ab. Ferner wurde nach

[1]) Ber. 21, 2700.

den Angaben von Schramm[1]) durch langsames Einträufeln von einem Molekül Brom in ein Molekül siedendes m-Xylol m-Xylylbromid erhalten. Ich konnte bestätigen, dass die Ausbeute eine bei weitem bessere war, wenn die Darstellung an einem hellen Tage geschah, als bei trübem Wetter, oder gar bei künstlicher Beleuchtung.

Von dem erhaltenen Xylylbromid wurde der bei 212—215° siedende Anteil weiterbenutzt, und zwar wurden gleiche Gewichtsteile (entsprechend gleichen Molekulargewichten) Xylylbromid und Phtalimidkalium innig gemischt und eine Stunde im Oelbade auf 180—200° erhitzt. Das sich bildende Bromkalium wurde durch heisses Wasser entfernt, unangegriffenes Xylylbromid durch Wasserdampf abgeblasen und der Rückstand aus heissem Alkohol umkristallisiert. Die Reinheit des m-Xylylphtalimids wurde durch den Schmelzpunkt (117°) bewiesen.

Die Einwirkung von Xylylbromid auf Phtalimidkalium vollzieht sich nach der Gleichung:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2\,Br \end{matrix} + KN < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > C_6H_4 =$$

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 . N : (CO)_2 \end{matrix} : C_6H_4 + KBr .$$

10 g Xylylphtalimid wurden mit 40 ccm conc. Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre 2 Stunden bei 180—200° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die entstandene Kristallmasse mit Wasser versetzt, die Mischung von abgeschiedener Phtalsäure durch Filtration befreit, die salzsaure klare Flüssigkeit mit Natronlauge geschüttelt, wobei sich ein braunes Oel abschied, welches mit Aether aufgenommen, getrocknet und destilliert wurde. Die Hauptmenge ging zwischen 199—200° als farblose Flüssigkeit über (747 mm Barometerstand) und zeigte die von Brömme angegebenen Eigenschaften; besonders bildete sie mit der Kohlensäure der Luft sehr leicht feine weisse Nadeln.

---

[1]) Ber. 18, 1278.

Aus diesem m-Xylylamin wurde das salzsaure Salz dargestellt, dessen Schmelzpunkt bei 208° lag und somit auch nicht mit dem des salzsauren Tolubenzylamin (184°) und des Xylylamin von Pieper (185°) übereinstimmte. Die Angaben Brömmes über die Platinchloriddoppelverbindung (Sm. 213°) und den Xylylharnstoff (Sm. 148°) wurden durch meine Schmelzpunktbestimmungen bestätigt. Die Platinverbindung des m-Xylylamins wurde analysiert:
Es lieferte 0,1289 g exsiccatortrockne Substanz 0,0385 g Pt.

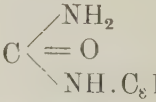
Gefunden:	Berechn. für: $(C_8 H_9 . NN_2 . HCl)_2 Pt Cl_4$
29,87 % Pt	29,91 % Pt.

Der Umstand nun, dass die Harnstoffe des Xylylamins und des Tolubenzylamins inbezug auf Schmelzpunkte genau übereinstimmten, ferner die Thatsache, dass der Tolubenzylharnstoff vollkommen rein erhalten wurde, führte mich darauf, daraus die Base zurückzugewinnen. Die Reinheit des Tolubenzylharnstoffes wurde durch die Analyse bewiesen:

0,1988 g Substanz gaben 0,1335 g H_2O und 0,4787 g CO_2.

Gefunden:	Berechn. für: $C_8 H_9 NH CO NH_2$
7,46 % H	7,32 % H
65,67 % C	65,85 % C.

m-Tolubenzylharnstoff.



Salzsaures Tolubenzylamin wurde in Wasser gelöst und dazu eine wässrige Lösung der äquivalenten Menge von cyansaurem Kali hinzugefügt; nach gelindem Erhitzen auf dem Wasserbade trat die Bildung des Harnstoffes ein, der von der Mutterlauge getrennt und aus warmem Wasser umkristallisiert wurde. Beim Erkalten der Lösung schieden sich feine weisse Nadeln ab, welche den Schmelzpunkt

148° besassen und die oben angegebenen Analysenwerte lieferten.

Dieser Tolubenzylharnstoff wurde mit concentrierter Natronlauge gemischt in einem Destillierkolben vorsichtig erhitzt. Die Base wurde dadurch aus dem Harnstoff wieder in Freiheit gesetzt und ging mit den Wasserdämpfen über; zugleich bildete sich Ammoniak, während Natriumcarbonat in dem Kolben zurückblieb.

Die Base wurde mit Aether aufgenommen, mit Kaliumcarbonat getrocknet und destilliert. Fast die gesammte Menge der Base soll bei 198—199°, also jetzt nur um ein Grad niedriger, als das m-Xylylamin, wodurch schon mit ziemlicher Sicherheit die Identität von m-Tolubenzylamin und m-Xylylamin dargelegt war. Zum ferneren Nachweise der Identität der beiden Basen wurden aus dem gereinigten Tolubenzylamin folgende Salze dargestellt.

Das salzsaure Salz.

$C_6 H_4 (CH_3) CH_2 NH_2 . HCl.$

Neutralisiert man die Base mit Salzsäure, so tritt unter Wärmeentwicklung Salzbildung ein und es entsteht beim Abkühlen der Flüssigkeit ein Kristallbrei, der durch Absaugen von der Mutterlauge befreit und mit Aether gewaschen wurde. Aus wenig Wasser kristallisiert dann das salzsaure Salz in farblosen Büscheln, die nach dem Trocknen glatt bei 208° schmelzen. Das Salz ist in Wasser leicht löslich, unlöslich dagegen in Aether.

Das schwefelsaure Salz.

$[C_6 H_4 (CH_3) CH_2 NH_2]_2 . H_2 SO_4$

bildet sich leicht beim Vermischen von freier Base und verdünnter Schwefelsäure. Es wurde ebenso dargestellt und gereinigt wie das Chlorhydrat und bildet weisse Blättchen, welche bei 248° unter Zersetzung schmelzen.

Das Platindoppelsalz.

Beim Versetzen einer wenig concentrierten Lösung des salzsauren Tolubenzylamins mit Platinchlorid fällt die

Doppelverbindung als gelber Niederschlag aus. Aus heissem etwas mit Salzsäure angesäuertem Wasser kristallisiert dann das Platindoppelsalz in schönen glänzenden goldgelben Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 213° liegt.

Eine Platinbestimmung ergab in 0,1534 g exsiccatortrockner Substanz 0,0459 g Platin.

Gefunden:	Ber. für: $(C_8 H_9 . NH_2 . HCl)_2 Pt Cl_4$
29,92 % Pt	29,91 % Pt.

Die aus dem Tolubenzylharnstoff rückwärts dargestellte Base und deren Salze zeigten also jetzt dieselben Eigenschaften wie die entsprechenden Verbindungen des m-Xylylamins, so dass an einer Identität der beiden Basen nicht mehr zu zweifeln war. Die Verschiedenheit der Siede- und Schmelzpunkte der beiden Basen resp. ihrer Salze kann nur dadurch erklärt werden, dass das Tolubenzylamin fremde Beimengungen enthielt, Verunreinigungen, welche auch in dem von Pieper dargestellten Xylylamin enthalten sein mussten.

Nachdem die Identität zwischen den beiden auf verschiedenen Wegen erhaltenen Basen festgestellt war, wurden aus dem m-Xylylamin (die andere Bezeichnung will ich jetzt fallen lassen) noch Folgendes dargestellt.

Das Quecksilberdoppelsalz.

Versetzt man die wässerige Lösung des salzsauren Xylylamins mit kalt gesättigter Quecksilberchloridlösung, so entsteht ein weisser Niederschlag, der in heissem Wasser leicht löslich ist und beim Umkristallisieren weisse Blättchen bildet, deren Schmelzpunkt bei 184° liegt.

Die Analyse rechtfertigte die Formel:

$$2\,[C_6 H_4 (CH_3) CH_2 NH_2 . HCl] . Hg Cl_2.$$

I. 0,1837 g Substanz lieferte 0,2207 g CO_2 und 0,0707 g $H_2 O$.

II. 0,4218 g Substanz gab 0,1692 g Hg S.

Gefunden:	Berechnet:
I. 32,77 % C	32,87 % C
4,27 % H	4,11 % H
II. 34,58 % Hg	34,25 % Hg.

Demnach hat sich ein Molekül Quecksilberchlorid mit 2 Molekülen salzsaurer Base verbunden, ein Fall, wie er weniger häufig zu beobachten ist.

Das Goldchloriddoppelsalz

wurde nicht erhalten. Beim Versetzen der salzsauren Lösung des Xylylamins mit Goldchloridlösung entsteht zwar eine gelbe Trübung, die jedoch in ganz kurzer Zeit verschwindet, indem die Flüssigkeit metallisches Gold in schwarz aussehenden Flocken fallen lässt.

m-Xylylalkohol.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 & (1) \\ CH_2OH & (3) \end{matrix}$$

Bereits aus dem unreinen Tolubenzylamin war versucht worden, den betreffenden Alkohol durch Einwirkung von salpetriger Säure zu erhalten.

6 g Tolubenzylamin wurden in der berechneten Menge verdünnter Salzsäure gelöst und dazu eine wässrige Lösung von 4 g Kaliumnitrit, etwas mehr als der theoretischen Menge hinzugefügt. Schon in der Kälte fand schwache Stickstoffentwicklung statt. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade schied sich auf der Flüssigkeit ein dunkelbraunes Oel ab, welches mit Aether aufgenommen wurde. Der Aether wurde verjagt und das dunkelbraune Oel mittelst Wasserdampf gereinigt. In dem Kolben trat teilweise Verschmierung ein, während ein hellgelbes Oel mit Wasserdämpfen flüchtig war. Dieses Oel wurde mit Aether von der wässrigen Flüssigkeit getrennt, mit Kaliumcarbonat getrocknet und destilliert. Da bei gewöhnlichem Drucke das Oel sich fast ganz zersetzte, so wurde es im Vacuum destilliert.

Die Hauptmenge ging bei 12 mm Druck zwischen 95 und 98° als hellgelbes Oel über, während im Destillierkolben teilweise Zersetzung eintrat. Ein dreimaliger Versuch auf diese Weise aus dem Tolubenzylamin den Alkohol zu gewinnen, schlug fehl. Die Analysen der einzelnen Darstellungsversuche ergaben:

I	II	III
74,69	73,11	73,37 % C
8,71	8,24	8,58 % H,

während die Theorie 78,68 % C und 8,19 % H verlangt.

Nachdem mir die gereinigte Base zur Verfügung stand, wurde der Versuch mit dem Xylylamin wiederholt. Auf dieselbe Weise dargestellt wurde jetzt ein gelbes Oel erhalten, welches bei gewöhnlichem Luftdruck zwischen 213 und 215° sott. Die fast farblose Flüssigkeit, die in Wasser etwas löslich ist, besass die Eigenschaften des m-Xylylalkohols, wie ihn Radziszewski und Wispek[1]) durch Verseifen des m-Xylylessigsäureäthers erhalten hatten.

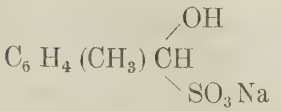
m-Xylylaldehyd.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 & (1) \\ CHO & (3) \end{matrix}$$

DerXylylalkohol wurde in der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure suspendiert und tropfenweise eine Lösung der entsprechenden Menge doppeltchromsauren Kalis hinzugefügt. Kühlung erwies sich nicht als notwendig. Die Flüssigkeit, welche starken Bittermandelölgeruch zeigte, wurde der Dampfdestillation unterworfen, wobei ein hellgelbes Oel überging, welches in ätherischer Lösung mit einer concentrierten Lösung von Natriumbisulfit geschüttelt wurde. Der entstandene Kristallbrei wurde von der Flüssigkeit befreit und stellte weisse seidenglänzende Schuppen dar, deren Schmelzpunkt über 280° liegt.

Diese Natriumbisulfitverbindung des Xylylaldehydes, der die Formel

[1]) Ber. 15, 1747.

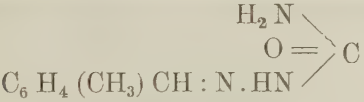


zukommt, wurde in Wasser gelöst und mit Natronlauge geschüttelt, wobei sich der Aldehyd als farbloses Oel abschied, welches in ätherischer Lösung getrocknet und destilliert wurde. Der Aldehyd sott bei 197—198° und stellte ein farbloses, lichtbrechendes Oel dar, welches den starken Bittermandelölgeruch besass.

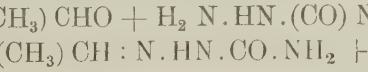
Der Körper reducierte ammoniakalische Silberlösung und besass dieselben Eigenschaften, wie der m-Tolylaldehyd, den Bornemann[1]) nach der Étard'schen Reaction durch Einwirkung von Chromylchlorid auf m-Xylol erhalten hatte.

An die bereits bekannten Derivate des m-Xylylaldehydes mag sich folgende Verbindung anreihen.

Semicarbazon des m-Xylylaldehyds.



Salzsaures Semicarbazid (1 g) wurde mit Natriumacetat (1,5 g) in wenig Wasser gelöst und dazu eine alkoholische Lösung von 1 g m-Xylylaldehyd hinzugefügt. Beim Umrühren entstand sofort ein dicker Kristallbrei, welcher mit Alkohol bis zur klaren Lösung versetzt wurde. Nach längerem Stehen schieden sich an der Wandung des Gefässes feine weisse Nadeln ab. Grössere Mengen wurden gewonnen, als die alkoholische Lösung mit Wasser versetzt wurde, worauf ein kristallinischer Niederschlag aus feinen Nadeln bestehend entstand. Das Semicarbazon des m-Xylylaldehyds schmilzt glatt bei 216°, ist in Alkohol und Aether löslich, unlöslich in Wasser; es entsteht nach der Gleichung:



[1]) Ber. 17, 1462.

0,1636 g Substanz gaben 0,0958 H_2O und 0,3665 g CO_2.

Gefunden:	Berechn. für $C_9 H_{11} N_3 O$
61,09 % C	61,02 %
6,50 % H	6,23 %

Beim Erwärmen der Substanz mit verdünnter Schwefelsäure zerfiel sie in ihre Componenten und zeigte wieder den charakteristischen Bittermandelölgeruch.

II. m-Methylphenyläthylamin.

Alle in der Seitenkette substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffe zeigen leichte Austauschbarkeit des Halogens gegen Cyan. Es entsteht so Benzylcyanid aus Benzylchlorid und Cyankalium.

Da in meinem Besitze sich noch eine grössere Menge m-Xylylbromid befand, so wurde dieses durch Cyankalium in das entsprechende Nitril übergeführt.

m-Xylylcyanid.

$$C_6 H_4 < \begin{matrix} CH_3 & (1) \\ CH_2 CN & (3) \end{matrix}$$

60 g m-Xylylbromid wurden in Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 20 g Cyankalium in 80 %igem Alkohol längere Zeit im Schütteltrichter kräftig geschüttelt, wobei die Untersuchung sich nach der Gleichung vollzieht:

$$C_6 H_4 (CH_3) CH_2 Br + KCN = C_6 H_4 (CH_3) CH_2 CN + KBr.$$

Die alkoholische Lösung wird von dem abgeschiedenen Kaliumbromid abfiltriert und von ihr der Alkohol abdestilliert. Der Rückstand wird fractioniert, wobei nach den Angaben von Radziszewski und Wispek[1]) zwischen 240 und 241 reines m-Xylylcyanid (Methylphenylessigsäurenitril) übergeht.

[1]) Ber. 18, 1282.

m-Methylphenyläthylamin.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 & (1) \\ CH_2.CH_2.NH_2 & (3) \end{matrix} = C_9H_{11}NH_2$$

Das m-Xylylcyanid wurde in Portionen von 10 g der Reduction nach der Ladenburg'schen Methode unterworfen und genau in derselben Weise behandelt, wie oben beim Tolubenzylamin angegeben. Auf diese Weise wurde eine farblose Flüssigkeit erhalten, die stark alkalisch reagierte, aus der Luft begierig Kohlensäure anzog, aber wenig ausgeprägten Geruch besass. Der Siedepunkt der Base liegt bei 214—215° unter 744 mm Druck.

0,1157 g Base gab 10,5 ccm Stickstoff bei 20° und 754 mm Barometerstand:

Gefunden:	Berechn. für: $C_9H_{13}N$
10,30 % N.	10,37 % N.

Das salzsaure Salz

bildet sich leicht unter starker Wärmeentwickelung beim Neutralisieren der Base mit Salzsäure; es bildet nach dem Umkristallisieren feine Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 159° liegt und welche in Wasser und Alkohol leicht löslich, unlöslich in Aether sind.

Das Platindoppelsalz.

Wird eine verdünnte Lösung der salzsauren Base mit Platinchloridlösung versetzt, so entsteht sofort ein dicker schmutziggelber Niederschlag, der auch in heissem Wasser wenig löslich ist. Beim Erkalten der heissen Lösung scheidet sich die Doppelverbindung als flockiger Niederschlag ab, der keine Kristallform erkennen liess. Beim Erhitzen schwärzt sich das Salz von 235° an und schmilzt bei 243° unter Verkohlung.

Eine Platinbestimmung ergab

0,0240 g Platin in 0,0844 g Substanz:

Gefunden	Ber. für $(C_9H_{11}NH_2.HCl)_2PtCl_4$
28,51% Pt	28,68 % Pt

Das Goldchloriddoppelsalz.

$C_6 H_4 (CH_3) CH_2 CH_2 . NH_2 . HCl . Au Cl_3$

Zu der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes der Base wird Goldchloridlösung hinzugefügt. Es entsteht ein hellgelber Niederschlag, der sich teilweise in warmem Wasser löst, teils sich als Oel zu Boden setzt. Beim Erkalten wird das Oel kristallinisch fest und es scheidet sich das gelöste Salz in zarten goldglänzenden Blättchen ab, die in warmem Wasser, auch in Aether löslich sind. Beim Erhitzen sintert die Verbindung bei 73° und schmilzt undeutlich bei 85°.

0,2356 g exsiccatortrockene Substanz gaben 0,0977 g Gold.

Gefunden	Ber. für $C_9 H_{11} NH_2 . HCl . Au Cl_3$
41,46 % Au	41,47 % Au.

Das Pikrat.

$C_6 H_4 (CH_3) CH_2 CH_2 NH_2 . C_6 H_2 (NO_2)_3 OH$

Werden äquivalente Mengen der Base und von Pikrinsäure, beide in alkoholischer Lösung, zusammengegossen, so bilden sich beim Verdunsten des Alkohols gelbe Blättchen, die in Wasser unlöslich sind. Das Salz schmilzt glatt bei 173°. Es gaben:

I. 0,1648 g exsiccatortrockene Substanz
0,0691 g $H_2 O$ und 0,2990 g CO_2

II. 0,2016 g Substanz 27 ccm Stickstoff
bei 18° und 746 mm Druck.

Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{15} H_{16} O_7 N_4$
49,48 % C		49,45 % C
4,65 „ H		4,40 „ H
	15,17 % N	15,38 „ N

Der Harnstoff des m-Methylphenyläthylamins

$$C\begin{cases} NH_2 \\ = O \\ NH . C_9 H_{11} \end{cases}$$

wird in gleicher Weise erhalten, wie der Tolubenzylharnstoff. Werden die wässrigen Lösungen des salzsauren Salzes der Base und der äquivalenten Menge von cyansaurem Kali zusammen erwärmt, so entsteht eine milchige Trübung. Beim Erkalten scheidet sich der Harnstoff als kleine weisse Blättchen ab, welche in Alkohol löslich sind und glatt bei 84° schmelzen.

0,1665 g exsiccatortrockene Substanz gab 0,4104 g CO_2 und 0,1190 g H_2O.

Gefunden	Ber. für $C_9H_{11}NH.CO.NH_2$
67,22% C	67,42% C
7,93 „ H	7,86 „ H

Benzoyl-m-Methylphenyläthylamin.

$C_9H_{11}.NH.COC_6H_5$

Salzsaure Base wurde mit Natronlauge und Benzoylchlorid kurze Zeit geschüttelt. Die weisse Kristallmasse wurde mit Aether ausgeschüttelt, wobei die Benzoylverbindung vom Aether aufgenommen wurde. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb ein hellgelbes Oel zurück, dessen Siedepunkt wegen Mangel an Material nicht bestimmt werden konnte. Nach mehrtägigem Stehen erstarrte das Oel zu einer festen, kristallinischen Masse, welche analysiert wurde.

0,1498 g Substanz gaben 0,4398 g CO_2 und 0,1056 g H_2O.

Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{17}ON$
80,07% C	80,33% C
7,83 „ H	7,11 „ H

N-m-Tolyläthyl-Dihydroisoindol.

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>N.C_9H_{11}$$

Es hatte sich gezeigt, dass die Wirkungsweise des o-Xylylenbromids auf primäre aromatische Amine davon abhängt, ob das Amin einen zur Amidogruppe orthoständigen

Substituenten besitzt oder nicht;[1]) während im ersten Falle ein Xylylendiaminderivat

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2\,NHR \\ CH_2\,NHR \end{matrix}$$

gebildet wird, entsteht im zweiten Falle unter Ringbildung ein Dihydroisoindolderivat:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > NR\,.$$

Ein derartiges Derivat musste auch entstehen bei der Einwirkung von o-Xylylenbromid auf m-Methylphenyläthylamin. Es wurde o-Xylylenbromid in Alkohol gelöst und mit der alkoholischen Lösung der dreifachen äquivalenten Menge der freien Base eine Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, wobei die farblose Flüssigkeit sich rötlich färbte.

Die dreifache Menge der Base ist nötig, weil zwei Moleküle Bromwasserstoff entstehen, welche mit zwei Molekülen der Base bromwasserstoffsaures Salz bilden. Der Alkohol wurde darauf abdestilliert; es blieb ein in Wasser unlösliches braunes Oel zurück, welches mit Aether aufgenommen und getrocknet wurde. Nach dem Verjagen des Aethers hinterblieb wieder ein öliger Rückstand, der auch in der Kälte nicht fest wurde. Da wegen Mangel an Material davon abgesehen werden musste, das Oel durch Destillation im Vacuum zu reinigen, so wurde zur Analyse die Platinchloriddoppelverbindung der Base herangezogen.

Das Oel wurde mit conc. Salzsäure übergossen, wobei es teilweise verharzte, teils in Lösung ging. Die farblose Flüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt und mit Platinchloridlösung versetzt. Es entstand ein gelber Niederschlag, der sich beim Erwärmen teilweise schmierig zusammenballte. Die klare heisse Lösung liess beim Erkalten das Doppelsalz in kleinen gelben Kristallen fallen, welche bei 216° undeutlich unter Verkohlen schmolzen.

---

[1]) Scholtz, Ber. 31, 414, 627.

Eine Platinbestimmung ergab in 0,0936 g bei 100° getrockneter Substanz 0,0212 g Platin.

Gefunden:	Berechn. für: $(C_{17}H_{12}N.HCl)_2PtCl_4$
22,65 % Pt.	22,41 % Pt.

Es war somit auch in diesem Falle Ringbildung eingetreten, indem ein Molekül Methylphenyläthylamin auf ein Molekül o-Xylylenbromid einwirkte:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2Br \\ CH_2Br \end{matrix} + H_2N.C_9H_{11} =$$

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > N.C_9H_{11} + 2\,HBr$$

Die von Scholtz[1]) aufgestellte Behauptung, dass Ortho-Xylylenbromid auf primäre aromatische Amine immer unter Ringbildung einwirkt, sobald die zur Amidogruppe befindliche Orthostellung frei ist, wurde also auch an obigem Versuche bestätigt gefunden.

[1]) Ber. 31, 414.

Ann. = Liebigs Annalen der Chemie (und Pharmacie).
A. ch. = Annales de chimie et de physique.
Ber. = Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.
Bl. = Bulletin de la société chimique de Paris.
J. = Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie.
C. r. = Comptes rendus des séances de l'academie des sciences.

Lebenslauf.

Ich, Fritz Sommer, evangelischer Konfession, wurde am 2. April 1871 zu Kreutzburg im Kreise Pr.-Eylau, Ostpreussen, als Sohn des Apothekers Wilhelm Sommer geboren. Ich besuchte das Progymnasium zu Lauenburg in Pommern, darauf in Danzig die Prima des städtischen Gymnasiums, welches ich September 1891 mit dem Zengnis der Reife verliess. Darauf widmete ich mich der pharmaceutischen Laufbahn, bestand im September 1893 zu Stettin die Apothekergehülfenprüfung, war dann drei Jahre in Berlin wie in der Schweiz als Gehülfe thätig, um im Herbst 1896 zum Studium nach Greifswald zu gehen, wo ich mich mit Naturwissenschaften, hauptsächlich mit Chemie, beschäftigte. Im Herbst 1898 bestand ich das pharmaceutische Staatsexamen und wandte mich dann nach Breslau zur Fortsetzung meiner Studien. Das Verbandsexamen bestand ich im Januar 1899 und das Examen rigorosum am 9. Mai 1900.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Docenten:

Baeumker, Biltz, Heydweiller, Holtz, Küster, Ladenburg, Limpricht, O. E. Meyer, Möller, Pax, Richarz, Scholtz, Schütt, Schwanert.

Ihnen allen sage ich meinen besten Dank.

Thesen.

1. Die Existenz von sechs Monomethylharnsäuren ist weder durch structurelle noch stereochemische Anschauung zu erklären.
2. Zur Aufstellung einer endgültigen Campherformel ist das vorliegende Material noch nicht ausreichend.
3. Die Einordnung aller in der Luft entdeckten neuen gasartigen Elemente in das periodische System ist auf Grund der bis jetzt ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen noch nicht durchführbar.